

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2023.10.026

PLA与PBAT共混改性研究进展

张禹,何继敏,周麒,白晓康,王胜于,郑津烁

(北京化工大学塑料机械及塑料工程研究所,北京 100029)

摘要:介绍了聚乳酸(PLA)和聚己二酸/对苯二甲酸丁二酯(PBAT)两种比较常用的生物降解材料,然后分别从以PLA为基体和以PBAT为基体两个方面论述了PLA与PBAT共混改性研究进展情况,将共混改性分为物理改性和化学改性,其中化学改性包括扩链剂改性与增容剂改性。通过共混改性,以PLA为基体和以PBAT为基体的共混材料的拉伸强度、冲击强度、断裂伸长率、热稳定等性能都得到了显著提高,并且通过改性还改善了材料的抑菌、抗风化、疏水等性能。最后对PLA与PBAT共混改性材料的发展前景进行了展望。

关键词:聚乳酸;聚己二酸/对苯二甲酸丁二酯;生物降解;共混材料;改性

中图分类号: TQ323.4+3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2023)10-0173-06

Research Progress in PLA and PBAT Blending Modification

Zhang Yu, He Jimin, Zhou Qi, Bai Xiaokang, Wang Shengyu, Zheng Jinshuo

(Institute of Plastic Machinery and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract : Two commonly used biodegradable materials, polylactic acid (PLA) and poly (butylene adipate terephthalate) (PBAT), were introduced. Then, the research progress of PLA and PBAT blending modification was discussed from two aspects: PLA as the matrix and PBAT as the matrix. Blending modification was divided into physical modification and chemical modification, with chemical modification including chain extender modification and compatibilizer modification. Through blending modification, the tensile strength, impact strength, elongation at break, thermal stability and other properties of the PLA based and PBAT based blend materials were significantly improved, and the antibacterial, weathering, and hydrophobic properties of the materials were also improved through modification. Finally, the development prospects of PLA and PBAT blending modification materials were discussed.

Keywords : polylactic acid ; poly (butylene adipate terephthalate) ; biodegradability ; blending materials ; modification

目前,在各式各样的塑料制品丰富人们的生产生活的同时,废弃塑料的回收以及处理也深深地困扰着人们。在一般的自然界中,废弃的塑料分解得比较慢,彻底分解需要数十甚至数百年的时间,给人们的生活环境造成了严重的影响^[1]。为了解决上述问题,国内外许多科研人员开始研发可降解材料,以此来代替降解困难的传统石油基塑料。

可降解材料一般可以分为生物降解材料和环境降解材料。其中生物降解材料制成的塑料制品能被自然界中存在的微生物,如细菌、霉菌和藻类等,在一定条件下分解为低分子化合物,而且其贮存运输方便,因此应用范围比较广泛^[2]。

聚乳酸(PLA)和聚己二酸/对苯二甲酸丁二酯(PBAT)是生物降解材料中应用较为广泛的两种材料,在餐饮、医疗、农

业、环保等方面被广泛应用。PLA具有良好的刚性、透明性、生物相容性和生物降解性等,但其耐热性差、冲击强度和熔体强度低^[3-4];PBAT具有良好的可加工性、生物降解性及较高的断裂伸长率和冲击强度等,但其结晶性差、熔体强度低^[5-6]。PLA和PBAT有着良好的互补性,将两种材料共混可以充分发挥它们的优点,有可能得到具有良好可塑性和生物降解性能的材料。

1 PLA与PBAT共混材料的特性及应用

PLA和PBAT是两种生物降解的聚合物材料,它们可以通过共混来实现改性,并且能够获得具有更好性能和更广泛应用的共混材料,制得的共混材料一般具有以下特性:

在降解性能方面,PLA和PBAT都是生物降解的材料,

通信作者: 何继敏,博士,副教授,硕士生导师,主要从事超高分子量聚乙烯注射成型及聚丙烯、聚乳酸、PET等挤出发泡、注塑发泡、薄膜吹塑成型研究

收稿日期: 2023-07-07

引用格式: 张禹,何继敏,周麒,等. PLA与PBAT共混改性研究进展[J]. 工程塑料应用, 2023, 51(10): 173-178.

Zhang Yu, He Jimin, Zhou Qi, et al. Research progress in PLA and PBAT blending modification[J]. Engineering Plastics Application, 2023, 51(10): 173-178.

共混可以使两者的降解性能互补,提高材料的降解速度,减少对环境的污染^[7];

在力学性能方面,由于PLA和PBAT的分子结构不同,共混可以使两者的性能互补,PBAT的加入可以提高PLA的韧性和塑性,提高材料的力学性能,如强度和耐冲击性等^[8-9];

在加工性能方面,PLA具有较高的熔点和较差的流动性,而PBAT具有良好的流动性和熔体稳定性,共混可以改善PLA的加工性能,使其更易于注射成型^[10];

在控制成本方面,PBAT是一种相对便宜的材料,共混可以降低PLA的成本,提高材料的经济性^[11];

在热性能方面,PLA/PBAT共混材料的热稳定性和热导率等性能较为优异,PBAT的加入可以降低材料的熔点和玻璃化转变温度,使材料更易于加工^[12];

在导电性能方面,PLA/PBAT共混材料一般具有良好的绝缘性能,在PLA/PBAT共混材料中加入含有活性基团的羧基化多壁碳纳米管(MWCNTs-COOH)、石墨烯纳米片(GNPs)等添加剂能够增加材料导电率^[13-14];

在阻燃性能方面,PLA/PBAT共混材料的阻燃性能较差,容易在高温下燃烧,为了提高材料的阻燃性能,可以添加阻燃剂来改善材料的阻燃性能^[15-16]。

目前,国内外对于PLA与PBAT共混改性研究较多,研究人员通常会以PLA为基体将PBAT添加到PLA中制备PLA/PBAT共混材料或以PBAT为基体将PLA添加到PBAT中制备PBAT/PLA共混材料,PLA/PBAT与PBAT/PLA共混材料都具备广泛的应用领域。PLA和PBAT的应用领域有所重合,但也存在一定的差异。将二者共混可以扩展材料的应用领域,PLA与PBAT共混材料通常会应用在包装材料、生物医药、土壤覆盖膜等领域^[17-19]。

需要注意的是,PLA与PBAT二者相容度低,可能需要使用合适的增容剂来提高两者之间的相容性和界面黏合性,而且共混材料在原始状态下一般具有强度不足、韧性差、热变形温度低等缺点,因此对PLA与PBAT共混体系进行填充、增容、扩链等改性可以增强共混体系的性能,使共混材料在使用中具有更好的表现,同时还可以通过改性增加共混体系的导电、灭菌、阻燃等性能,进而拓宽其应用范围,使其更适用于各种实际应用需求。

笔者分别以PLA和PBAT为基体,总结了近年来PLA/PBAT共混材料和PBAT/PLA共混材料的研究进展,为PLA与PBAT共混材料在可降解塑料领域的应用提供参考。

2 PLA/PBAT共混研究进展

PLA因其生物相容性、生物降解性、足够的强度、相对较低的成本和优异的加工性而被认为是石化基聚合物最有前途的替代品之一^[20]。但是PLA的韧性和耐热性较差,限制了其在某些特定领域的广泛应用。PBAT具有良好的柔韧性和冲击强度,将PBAT与PLA共混可以增加共混材料的柔韧性和冲击强度,使其更适用于如包装材料和单次使用品等应用

领域。PBAT的流动性较好,可以改善PLA的加工性能,也可以降低PLA的熔体黏度,使其更容易加工成各种形状,包括薄膜、注塑制品和吹塑制品等。与PBAT共混之后,可以进一步提高共混体系的生物降解性能。PBAT通常比PLA便宜,因此在一些应用中,将PBAT与PLA混合可以降低原材料成本,同时保持一定的性能。国内外许多科研人员以PLA为基体将PBAT添加到PLA中,制备PLA/PBAT共混材料,可以改善PLA的韧性不佳的特点,提高其抗冲击性和断裂韧性,同时也可以降低PLA的脆性^[3-4]。

目前常用的PLA/PBAT共混改性方法有物理改性与化学改性,不同的改性方法均在PLA/PBAT共混改性方面取得了较好的效果。

2.1 物理改性

Juviya等^[21]通过熔融共混和挤出工艺,将PBAT添加到纯PLA中,制备了不同质量比的PLA/PBAT(100/0, 90/10, 80/20, 70/30, 60/40)可降解细丝,并研究不同PBAT含量对PLA的物化性能、力学性能、热稳定性和形态结构的影响。测试结果表明,在PLA中添加30%的PBAT能显著提高PLA/PBAT共混物细丝及其标准拉伸试样(ASTM D638)的断裂伸长率,分别从PLA的3.08%和5.85%增加到13.91%和9.05%,并且标准冲击试样(ASTM D256)的冲击强度比PLA高5.30 kJ/m²。

Wannawitayapa等^[22]将PBAT与天然橡胶(NR)进行共混制成PBAT/NR共混体系,然后再填充到PLA基体中制得PLA/PBAT/NR共混物,并使用注塑机制备试样。测试结果表明,与PLA相比,PLA/PBAT/NR(质量比62/19/19)共混物的综合性能最优,断裂伸长率从6.2%提高到21.0%,冲击强度从36.6 J/m提高到85.0 J/m,密度从1.254 g/cm³降低到1.159 g/cm³,增强了热稳定性和耐水性,降低了剪切黏度和剪切依赖行为。NR在PLA和PBAT中可以充当成核剂。NR和PBAT相在PLA基体中起到了应力集中点的作用,防止了PLA的破坏性开裂。

Mojtaba等^[23]在PLA、PBAT及PLA/PBAT共混物中添加了纤维素纳米晶(CNCs)并研究其形态和流变特性。在添加质量分数1% CNCs的PLA/PBAT/CNCs(质量比74.25/24.75/1)共混物中,纳米颗粒大多集中于PBAT液滴表面。测定了熔融状态下PLA/CNCs、PBAT/CNCs及PLA/PBAT/CNCs在动态和瞬态剪切流动中的流变行为。熔体混合后,由于CNCs的再团聚,共混材料的复数黏度和储能模量显著降低。在0.1 s⁻¹剪切下,在纯PLA/PBAT共混物中观察到明显的液滴聚结,PLA/PBAT/CNCs界面上存在CNCs而并未出现液滴聚结。

Correa-Pacheco等^[24]以PLA/PBAT共混物为基础,在共混物中添加质量分数为10%、12%、14%和20%的松精油(PEO),并涂覆质量分数1%的壳聚糖(CH)制备了用于包装哈斯鳄梨的塑料网。测试结果表明,在PLA/PBAT/PEO/CH(质量比47.4/31.6/20/1)塑料网中贮藏的哈斯鳄梨炭疽病菌

的孢子萌发阶段受损最严重,抑制率为78%。在PLA/PBAT/CH(质量比59.4/39.6/1)塑料网中贮藏的哈斯鳄梨炭疽病发病率显著变低,降低了近80%。说明改性后PLA/PBAT塑料网能够有效降低哈斯鳄梨的损害,可以用于包装哈斯鳄梨。

Wattanachai等^[25]以PLA作为基体在其中添加PBAT、聚丁二酸丁二酯(PBS)、纳米滑石,通过双螺杆挤出机制成3份不同质量比(63/27/0/10, 63/0/27/10, 63/9/18/10)的PLA/PBAT/PBS/纳米滑石共混材料,并采用3D打印对共混材料进行了打印,分析了共混材料的热分析、黏度、层间粘附力、力学性能和尺寸精度。测试表明,共混材料中的PBS增强了熔融沉积成型(FDM)3D打印试样的结晶度,提高了试样储能模量、拉伸和弯曲强度、耐热性和各向异性特性;共混材料中的PBAT增强了材料的韧性;PLA/PBAT/PBS/纳米滑石(质量比63/9/18/10)共混材料中PBS/PBAT核壳形态降低了聚合物层收缩,在3D打印中获得了较低的表面粗糙度和良好的尺寸精度。

Sun等^[26]采用CNCs作为增强剂添加到PLA/PBAT共混体系中以提高共混材料的强度和韧性,共混物中PLA与PBAT的质量比始终为70/30。为了改善PLA与PBAT的相容性,将聚甲基丙烯酸缩水甘油酯(PGMA)接枝到CNCs表面制备CNCs-PGMA。在PLA/PBAT共混体系中添加CNCs-PGMA后,PLA/PBAT的相尺寸显著减小,PLA与PBAT的界面相容性得到改善。同时,制备的PLA/PBAT/CNCs1.0-PGMA30(CNCs与PGMA的质量比为1/30)共混材料的拉伸强度为49.6 MPa,断裂伸长率为268.5%,与纯PLA/PBAT共混物相比,强度和韧性均有较大提高。

2.2 化学改性

(1)扩链剂改性。

Huang等^[27]将多元环氧扩链剂苯乙烯-甲基丙烯酸缩水甘油酯低聚物(ADR)、成核剂癸二酸二苯甲酰肼(TMC 300)加入到PLA/PBAT(质量比70/30)共混体系当中,以提高其界面相容性、熔体强度和结晶度,并通过熔融共混制备了可生物降解的共混材料,然后采用超临界CO₂技术对共混材料进行发泡,制得了PLA/PBAT/ADR/TMC 300共混轻质材料。随着发泡温度的升高,未熔化的完全晶体作为物理交联点,有助于提高熔体强度。由于ADR的扩链反应,PLA/PBAT/ADR/TMC 300(质量比70/30/1/1)共混轻质材料最大孔径为19 μm,发泡倍率为8.9。TMC 300诱导的高结晶度是PLA/PBAT/ADR/TMC 300共混轻质材料耐热性显著提高的主要原因。

付倩等^[28]采用熔融共混法制备PLA/PBAT共混材料,探究成核剂TMC 306和扩链剂ADR 4468对PLA/PBAT共混材料的结晶性能、力学性能和耐热变形性能的影响。结果表明,随着TMC 306用量的增加,PLA的成核位点增多,PLA的结晶度提高,当TMC 306的添加量为0.2份时,PLA的结晶度高达42.65%且结晶温度为119.8℃。在PLA/PBAT(质量比80/20)共混物中添加ADR 4468与0.2份的TMC 306,当

ADR 4468的添加量为0.8份时,PLA/PBAT/TMC 306/ADR 4468共混材料的力学性能最佳,其中拉伸强度从31.5 MPa提高至41.5 MPa,断裂拉伸应变从5.8%提高至146.9%,熔体流动速率(MFR)从15.24 g/10 min降至5.7 g/10 min,冲击强度从21 kJ/m²提高至63 kJ/m²,耐热变形性能略有提高。

李璐瑶^[29]等将PBAT与ADR 4370F进行预混,得到PBAT/ADR 4370F预混物,然后将预混物与PLA进行熔融共混改性和吹膜成型,制备了PLA/PBAT/ADR 4370F薄膜,并研究了ADR 4370F添加量对PLA/PBAT/ADR 4370F共混物流变性能和微观结构的影响。研究表明,ADR 4370F的加入起到了扩链增黏的作用,增加了PLA与PBAT之间的相容性,改善了共混体系的黏度和熔体强度,PBAT在PLA基体中的分散得到了提高,改性薄膜的拉伸韧性、透光率及其成型加工稳定性相比未改性的PLA/PBAT薄膜都得到了提高,并且当扩链剂添加量为0.5份时PLA/PBAT/ADR 4370F(质量比95/5/0.5)共混物性能最优,拉伸弹性模量为782.25 MPa(提高了5.2%),断裂伸长率提高到461.4%(提高了113.5%),平均透光率为86.6%(提高了12.6%)。

(2)增容剂改性。

Chen等^[30]采用反应熔融法,通过界面增容和动态硫化,制备出超增韧和高强度的PLA/PBAT共混物,其中含有少量(0.5%~3%)的环氧功能性苯乙烯-丙烯酸低聚物(ESA)。结果表明,ESA的加入使PBAT在PLA中呈现独特的网状分布,实现了增容,从而增强了增韧效果。加入了ESA的PLA/PBAT(质量比70/30)共混物的缺口冲击韧性和断裂伸长率最高可达62.4 kJ/m²和232%,拉伸强度从44.2 MPa升到51.5 MPa,提高了16.52%,韧性与强度达到平衡。研究表明,调整ESA的分子结构(即环氧基密度和主链长度)对于改善界面附着力和相形态至关重要,从而实现高增韧效率。

夏学莲等^[31]采用马来酸酐(MAH)和2,2'-(1,3-亚苯基)二恶唑啉(BOZ)作为增容剂,通过反应性增容提高PLA/PBAT(PLA与PBAT质量比保持为7:3)共混物中PLA与PBAT之间的相容性。研究表明,当添加质量分数为3%的BOZ、质量分数为1%的MAH时,PLA/PBAT/BOZ(质量比67.9/29.1/3)共混材料的力学性能最优,PLA/PBAT/BOZ的拉伸强度、冲击强度、断裂伸长率分别达到了48.23 MPa,20.28 kJ/m²,204.22%,比未增容的PLA/PBAT共混材料提高了13.72%,122.12%,139.67%;PLA/PBAT/MAH(质量比69.3/29.7/1)的拉伸强度、冲击强度、断裂伸长率分别达到了46.79 MPa,14.64 kJ/m²,154.21%,比未增容的PLA/PBAT共混材料提高了10.33%,60.35%,80.98%。

Xu等^[32]合成了不同分子质量的PGMA并将其作为反应性相容剂,制备了可生物降解的超增韧PLA/PBAT共混材料。研究表明,在PLA/PBAT共混体系中加入质量分数0.5%的PGMA(分子质量为44 kDa)后,PLA基体中的PBAT结构域尺寸从3.7 μm降至1.7 μm,PLA/PBAT共混物的拉伸强度和断裂伸长率分别提高了35%和87%。当加入质量分数

0.5%的PGMA(分子质量为90 kDa)后,PLA基体的熔体黏度增加导致PBAT的不均匀分散,PBAT结构域尺寸增加到5 μm 以上,PLA/PBAT共混物的力学性能明显下降。

Thiyagu等^[33]以腰果酚油作为增容剂,质量分数1%的ZnO、TiO₂和SiO₂等纳米颗粒(Nps)作为纳米填料添加到PLA/PBAT(质量比90/10)共混体系当中,采用薄膜浇铸技术制备了含有腰果酚油和各种Nps的PLA/PBAT生物降解薄膜,并进行了性能表征。研究表明,含有质量分数1% NPs(ZnO、TiO₂和SiO₂)以及质量分数5%腰果酚油的PLA/PBAT共混薄膜有较高的拉伸强度和伸长率,并且具有较低的氧气透过率(OTR)和水蒸气透过率(WVTR),表明柔性膜具有良好的阻隔性能。在PLA/PBAT薄膜中的中腰果酚油和NPs改善了薄膜的光学性能和表面疏水性。

3 PBAT/PLA共混研究进展

PBAT是一种高度柔性、可生物降解的脂肪族-芳香族共聚酯,具有优异的耐热性、较好的延展性和韧性,但是其熔体强度、弹性模量和拉伸强度较差,限制了它的应用^[34]。PLA可以作为有机填料添加到PBAT中,通过增加PBAT的刚性和强度来改善材料的力学性能,PLA还可以提高PBAT的热稳定性。另一方面,PLA的降解速率较快,而PBAT的降解速率较慢。将PLA添加到PBAT中,可以加速PBAT的降解速率,使其更符合环保要求。在工业应用中,PLA和PBAT的共混物可以用于制备各种塑料制品,如包装材料、农膜、一次性餐具等。这种改性的PBAT具有良好的可加工性和降解性能,能够满足环境保护和可持续发展的要求。研究人员测试发现把一定比例的PLA加入PBAT中制备PBAT/PLA共混材料可以改善PBAT的强度和硬度,提高其耐热性,同时也可以降低PBAT的黏度和流动性,使其更易于加工成型^[5-6]。

与PLA/PBAT共混改性一样,PBAT/PLA共混改性常用的方法也分为物理改性与化学改性,不同的改性方法也都取得了较好的效果。

3.1 物理改性

Gui等^[35]研发了一种添加了丁香油(CO)或薄荷油(PO)的PBAT/PLA新型活性包装薄膜,采用这两种精油用于降低包装薄膜中草菇的自溶,对薄膜的形貌特征、力学性能、阻隔性能和抗氧化活性进行了表征。在(16±1) °C的环境中贮藏96 h期间,研究了CO、PO对草菇自溶的抑制作用。结果表明,CO、PO的加入降低了薄膜的力学性能和阻隔性能。PBAT/PLA/热塑性淀粉(TPS)/PO(质量比51/14/30/5)和PBAT/PLA/TPS/CO(质量比51/14/30/5)对2,2-二苯基-1-苦基肼自由基(DPPH)的清除率分别为56.0%和91.3%。但PBAT/PLA/TPS/PO薄膜在降低多酚氧化酶活性和维持草菇总酚含量方面效果更好,表现出更好的抗氧化活性。用PBAT/PLA/TPS/PO薄膜包装的蘑菇在贮藏96 h后表现出最低的自溶率。

周延辉等^[36]用接枝改性的纳米纤维素(NFC)与纳米蒙脱(MMT)、聚乙烯醇(PVAL)和淀粉制成混合涂层液,然后将涂

层液涂在PBAT/PLA(质量比90/10)薄膜上制备纳米阻隔薄膜,系统表征了阻隔薄膜的物化性能及阻隔性能。制备的纳米阻隔薄膜可以应用在食品包装、生物医疗和废水、空气净化等领域。结果表明,使用未加淀粉的涂层液比加淀粉的复合薄膜水蒸气阻隔性能要好,但拉伸性能相对降低,热稳定性与分散性相差无几。未添加淀粉的MMT含量为1份、NFC含量为0.2份的PVAL/MMT/NFC混合涂层液体阻隔性能最佳,它的WVTR与水蒸气透过量(WVP)分别为120.58 g/(m²·24 h)和2 170.36 g· μm /(m²·24 h),比纯PBAT/PLA薄膜的WVTR与WVP分别降低了42.59%和31.11%。

Sun^[37]等将0.5份环氧大豆油、2份抗老剂、10份滑石填充到PBAT/PLA(质量比90/10)共混体系中,采用双层共挤出吹塑制备了PBAT/PLA(BM)生物降解地膜,添加3份炭黑作为标记区分对比聚乙烯(PE)薄膜,并对其进行性能测试。研究表明,改性后的BM薄膜中的抗老剂有效延缓了聚合物降解过程,如链断裂和交联,并且BM薄膜与PE膜一样具有一定的拉伸强度和断裂伸长率,并且户外4个月使用后的改性BM薄膜的断裂伸长率和拉伸强度保持在(360±250)%和(15±2.5) MPa,数均分子量下降21.4%,凝胶含量增加到10%。

3.2 化学改性

(1)扩链剂改性。

Sun等^[38]通过熔融共混法制备了可生物降解的PBAT/PLA(质量比80/20)共混材料,并利用扩链剂ADR 4370S改善PBAT与PLA之间的相容性,研究了PLA和扩链剂含量对PBAT/PLA共混材料力学性能、形态结构和流变性能的影响。结果表明,随着扩链剂含量的增加,PBAT/PLA共混材料的拉伸弹性模量和应力值逐渐增大,而断裂伸长率逐渐减小。在PBAT/PLA共混材料中加入ADR 4370S提高了PLA与PBAT的相容性,当ADR 4370S在PBAT/PLA共混体系中的质量分数为0.4%、0.6%和0.8%时,共混材料的拉伸黏度呈增大趋势,但单轴拉伸曲线出现明显的应变硬化现象。

Zhang等^[39]将PLA添加到PBAT中制备PBAT/PLA共混体系,并在扩链剂(ADR 4370F)和两种不同光稳定剂(Irganox 1010和Chimassorb 2020)的作用下,采用熔融共混吹塑法制备了可生物降解的PBAT/PLA薄膜。实验表明,在没有PLA的情况下,PBAT在风化过程中发生了严重的链断裂,PBAT/PLA薄膜的链断裂随着PLA含量的增加而减弱,当PLA质量分数为15%时表现最佳。在PBAT/PLA(质量比85/15)共混体系中添加1.5份ADR 4370F,制备的PBAT/PLA薄膜表现出更好的柔韧性,再加入0.6份光稳定剂(Chimassorb 2020或Irganox 1010),其耐候性能明显提高。Chimassorb 2020的加入为共混材料带来了更好的抗风化性能和力学性能。PBAT/PLA/ADR/Chimassorb 2020样品的断裂伸长率比PBAT/PLA/ADR/Irganox 1010薄膜的下降幅度小。

Azevedo^[40]等将4种质量分数1%多功能扩链交联剂[亚磷酸三(2,4-二叔丁基苯基)酯(V1),1,3-亚苯基双恶唑琳

(V2),芳香族聚氨酯二亚嗪(V3),聚(4,4-二环己基甲烷二亚嗪)(V4)添加到PBAT/PLA/CaCO₃ (质量比65/11/24)共混体系中,采用吹膜挤出制备了PBAT/PLA薄膜,通过测定质量、拉伸弹性模量、拉伸强度、断裂伸长率和热性能的变化,研究了共混薄膜在30℃和60℃下的降解行为。其中V1和V2提高了材料MFR,而V3和V4降低了MFR。相对于未改性的PBAT/PLA薄膜(REF),改性后的PBAT/PLA薄膜的降解行为发生了显著变化。研究表明,所有材料在30℃的堆肥储存过程中,有明显的退火效应,均没有明显的降解行为。在60℃储存7d后,REF开始分解,V1、V2出现严重分解,V3初步分解,V4没有明显分解现象。凝胶渗透色谱(GPC)法显示,在60℃堆肥储存7d后,只有REF和V1发生分子降解。在30℃堆肥储存中,V3的拉伸强度表现最佳,在4周内维持稳定。在60℃堆肥储存中,V4表现最佳,其拉伸弹性模量在4周内保持稳定。

(2)增容剂改性。

赵海鹏等^[41]以扩链剂SG-20为增容剂,添加到PBAT/PLA (质量比70/30)共混体系,采用双螺杆挤出机制备了PBAT/PLA/SG-20共混体系,研究了SG-20对共混体系微观结构、动态流变性能、热性能和力学性能的影响。结果表明,SG-20的环氧基团能够与PBAT和PLA发生反应,增加PBAT/PLA共混体系的界面结合力,降低PBAT和PLA两相的界面张力,使PLA结晶度下降,提高共混体系的拉伸强度和断裂伸长率。在PBAT/PLA共混体系中添加1.25份的SG-20时,PBAT/PLA/SG-20 (质量比70/30/1.25)共混体系表现出最佳的力学性能,与未改性的PBAT/PLA共混体系相比,拉伸强度为27.3 MPa (提高了13.29%),断裂伸长率为213.2% (提高了15.43%)。

Sui等^[42]使用一种新型的甲基丙烯酸甲酯/甲基丙烯酸缩水甘油酯共聚物(MG) (MMA与GMA质量比为90/10)作为增容剂,通过熔融共混法制备了PBAT/PLA共混材料。MG中的环氧官能团与PBAT和PLA中的羧基发生增容反应,形成支化的PBAT-MG-PLA大分子,并提高了共混物的相容性。增容反应提高了PBAT和PLA的玻璃化转变温度,促进了PLA相的均匀分散和形成更小的粒径,增强了PLA的异相成核效应,提高了PBAT的结晶温度。测试表明,PBAT/PLA/MG共混材料具有更高的复数黏度和模量,界面相互作用和熔体强度得到了改善,有助于薄膜加工的稳定性和韧性。与PBAT/PLA (质量比80/20)共混材料相比,PBAT/PLA/MG共混材料因MG的相容化作用而表现出更好的韧性和刚性平衡,具有更高的断裂伸长率、弹性模量和断裂强度。

Qiu等^[43]以纳米多面体低聚倍半硅氧烷(POSS)为反应性增容剂,采用熔融共混法制备了PBAT/PLA (质量比85/15)可生物降解薄膜,测定了薄膜的结构、形态、力学和气体渗透性能。研究表明,POSS通过环氧开环反应化学结合在PBAT/PLA边界相上,改善了PBAT与PLA基体之间的界面黏结性能,含POSS的PBAT/PLA薄膜的力学性能相对于纯PBAT/

PLA薄膜有所提高。POSS的加入提高了PBAT/PLA薄膜的水蒸气、CO₂和O₂渗透性,在食品储存测试中的表现优于纯PBAT/PLA薄膜和PE薄膜。

任玉国^[44]将MAH接枝PLA (PLA-g-MAH)作为增容剂添加到PBAT/PLA体系当中增加PBAT与PLA之间的相容性,通过异向双螺杆挤出机进行熔融共混再经过纺丝设备进行熔融纺丝,探索了纺丝温度、纺丝速度、牵伸倍数等工艺参数并制备了PBAT/PLA/PLA-g-MAH (质量比88/10/2)共混长丝纤维。当纺丝温度不高于235℃、牵引温度不高于165℃时,有效减少了水解和热降解,可以保证较好的熔体流动性并且纤维具有优良的可纺性。当共混长丝纤维的纺丝速度为37 m/s时,在保证纤维性能的同时,满足了连续生产的稳定性以及废丝率较低的要求,保证了产品质量并且降低了生产成本。

Nunes等^[45]以CNCs为增强剂,MAH接枝聚乙烯(PE-g-MAH)为增容剂,制备了7种配方的PBAT/PLA (质量比55/45)可生物降解共混材料并对其结构、形貌、热性能和流变性能进行了分析。研究表明,使用PE-g-MAH时,生物共混材料的相黏附性增加。此外,加入CNCs和PE-g-MAH后,PLA的热性能得到改善,结晶度提高,表明CNCs和PE-g-MAH可能在共混物中起到成核剂的作用。

4 结语

综合PLA和PBAT的优缺点,国内外在PLA与PBAT共混改性方面开展了大量的研究,制备了PLA/PBAT共混体系与PBAT/PLA共混体系,两种共混材料都具有优异性能,获得了广泛的应用。通过分析国内外对PLA与PBAT共混改性的研究进展,可以看到共混改性对材料性能的调控具有重要意义。通过调整共混比例、添加剂以及加工工艺等方法,可以有效弥补PLA和PBAT的不足,提高材料的降解性能、力学性能、加工性能、热性能、导电性能和阻燃性能等性能。因为PLA与PBAT之间的相容性、分散性、界面结构等方面还存在着一些问题和挑战,所以在这些方面的优化需要进一步研究。同时,PLA与PBAT共混改性材料通常应用在食品包装、生物医疗和餐饮餐具等领域,因此探索更加无毒无害、经济环保的改性剂十分必要。随着国家越来越重视废弃塑料问题,可降解塑料材料的市场需求也会逐渐增大,有着优异降解性能的PLA与PBAT共混改性材料将得到进一步的广泛应用。

参考文献

- [1] 杨树梅,等.山东化工,2022(16):96-99.
Yang Shumei, et al. Shandong Chemical Industry, 2022(16):96-99.
- [2] 张博宇,等.广东化工,2022,49(17):96-97.
Zhang Boyu, et al. Guangdong Chemical Industry, 2022, 49(17):96-97.
- [3] Zhao X Y, et al. Polymer, 2023, 269(8). DOI: 10.1016/j.polymer.2023.125712.
- [4] Narmon A S, et al. Chemical Science, 2021, 12(15):5 672-5 681.

- [5] Liu Z K, et al. *Polymers*, 2023, 15(10). DOI: 10.3390/polym15102379.
- [6] Long H Y, et al. *Polymers*, 2023, 15(4). DOI: 10.3390/polym15040895.
- [7] Chen W W, et al. *Radiation Physics and Chemistry*, 2020, 180(12). DOI:10.1016/j.radphyschem.2020.109239.
- [8] Myalenko D, et al. *Polymers*, 2023, 15(7). DOI: 10.3390/polym15071619.
- [9] 赵悦,等. *塑料*, 2019, 48(4):44–48.
Zhao Yue, et al. *Plastics*, 2019, 48(4):44–48.
- [10] Dmitruk A, et al. *Journal of Materials Science*, 2023, 58(4):1 991–2 004.
- [11] 郑卫,等. *河南化工*, 2023, 40(1):1–5.
Zheng Wei, et al. *Henan Chemical Industry*, 2023, 40(1):1–5.
- [12] 周锦,等. *工程塑料应用*, 2023, 51(4):29–35.
Zhou Jin, et al. *Engineering Plastics Application*, 2023, 51(4):29–35.
- [13] Yao H W, et al. *Polymers*, 2022, 15(1). DOI: 10.3390/polym15010138.
- [14] Liu Y F, et al. *Journal of Applied Polymer Science*, 2021, 139(8). DOI:10.1002/app.51668.
- [15] 刘伟,等. *中国塑料*, 2017, 31(11):53–59.
Liu Wei, et al. *China Plastics*, 2017, 31(11):53–59.
- [16] Long L J, et al. *Journal of Applied Polymer Science*, 2022, 140(4). DOI:10.1002/app.53373.
- [17] 尚晓煜,等. *工程塑料应用*, 2021, 49(6):157–164.
Shang Xiaoyu, et al. *Engineering Plastics Application*, 2021, 49(6):157–164.
- [18] Paulsen E, et al. *Scientia Horticulturae*, 2022, 304(1). DOI: 10.1016/j.scienta.2022.111260.
- [19] França D C, et al. *Journal of Natural Fibers*, 2019, 16(7): 933–943.
- [20] Li P, et al. *Journal of Polymer Research*, 2023, 30(3):1–14.
- [21] Juviya M, et al. *Journal of Polymer Research*, 2022, 29(11). DOI: 10.1007/s10965-022-03320-y.
- [22] Wannawitayapa W, et al. *Journal of Applied Polymer Science*, 2022, 139(31). DOI:10.1002/app.52693.
- [23] Mojtaba M, et al. *Nanomaterials*, 2021, 11(4). DOI: 10.3390/nano11040857.
- [24] Correa-Pacheco Z N, et al. *Plants*, 2022, 11(17). DOI: 10.3390/plants11172278.
- [25] Wattanachai P, et al. *Polymers*, 2021, 13(5). DOI: 10.3390/polym13050740.
- [26] Sun M Q, et al. *Polymer Composites*, 2022, 43(6). DOI:10.1002/pc.26653.
- [27] Huang F, et al. *Journal of Polymer Engineering*, 2023, 43(4): 297–309.
- [28] 付倩,等. *塑料科技*, 2021, 49(12):42–46.
Fu Qian, et al. *Plastics Science and Technology*, 2021, 49(12):42–46.
- [29] 李璐瑶,等. *工程塑料应用*, 2023, 51(8):8–14.
Li Luyao, et al. *Engineering Plastics Application*, 2023, 51(8):8–14.
- [30] Chen X N, et al. *Polymer*, 2023, 266. DOI: 10.1016/j.polymer.2022.125620.
- [31] 夏学莲,等. *塑料工业*, 2023, 51(3):67–75, 89.
Xia Xuelian, et al. *China Plastics Industry*, 2023, 51(3):67–75, 89.
- [32] Xu P W, et al. *Polymer Degradation and Stability*, 2022, 205. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2022.110149.
- [33] Thiyaagu T, et al. *Silicon*, 2022, 14(7):3 795–3 808.
- [34] Gong P, et al. *Journal of Polymer and the Environment*, 2022, 30(2):562–568.
- [35] Gui H, et al. *Foods*, 2022, 11(15). DOI:10.3390/foods11152252.
- [36] 周延辉,等. *工程塑料应用*, 2021, 49(11):39–45.
Zhou Yanhui, et al. *Engineering Plastics Application*, 2021, 49(11):39–45.
- [37] Sun X Y, et al. *Colloid and Polymer Science*, 2023, 301(9):1 039–1 049.
- [38] Sun J, et al. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 2023, 36(3):1 175–1 186.
- [39] Zhang T, et al. *Polymer Degradation and Stability*, 2021, 183(5). DOI:10.1016/j.polymdegradstab.2020.109455.
- [40] Azevedo J, et al. *International Journal of Molecular Sciences*, 2023, 24(5). DOI:10.3390/ijms24054525.
- [41] 赵海鹏,等. *工程塑料应用*, 2021, 49(10):131–137.
Zhao Haipeng, et al. *Engineering Plastics Application*, 2021, 49(10):131–137.
- [42] Sui X Y, et al. *Polymer International*, 2022, 72(3):333–341.
- [43] Qiu S, et al. *Food Chemistry*, 2021, 334. DOI: 10.1016/j.foodchem.2020.127487.
- [44] 任玉国. *纺织科学研究*, 2022(11):57–61.
Ren Yugu. *Textile Science Research*, 2022(11):57–61.
- [45] Nunes F C, et al. *Journal of Applied Polymer Science*, 2021, 138(45). DOI:10.1002/app.51342.